

[HOME](#) [PATENTWEB](#) [TRADEMARKWEB](#) [WHAT'S NEW](#) [PRODUCTS&SERVICES](#) [ABOUT MICROPATENT](#)

MicroPatent's Patent Index Database: Record 2 of 6 [Individual Record of JP7098518A]

[Order This Patent](#) [Family Member\(s\)](#)JP7098518A ☐ 19950411 [FullText](#)**Title:** (ENG) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER**Abstract:** (ENG)

**PURPOSE:** To maintain a moderate extent of electrostatic charge and to stably give high image quality independent of the environment by using a bonding resin consisting of a condensation- polymerized resin forming a continuous phase and an addition-polymerized resin forming a dispersed phase which accounts for a specified range in a cross section of the bonding resin.

**CONSTITUTION:** A bonding resin consisting of a condensation- polymerized resin forming a continuous phase and an addition-polymerized resin forming a dispersed phase is used. A part of the dispersed phase having  $\leq 2\mu\text{m}$  diameter in a cross section of the bonding resin accounts for  $\geq 90\%$  of the total cross- sectional area of the dispersed phase. When a part of the dispersed phase having  $>2\mu\text{m}$  diameter accounts for  $>10\%$  of the total cross-sectional area, the bonding resin is not uniform and the electrostatic charge stability of a toner using the resin is deteriorated. The condensation-polymerized resin is preferably polyester or polyester- polyamide. The polyester is obtd. by condensation-polymerizing alcohol and carboxylic acid or its anhydride as starting monomers. The addition- polymerized resin is preferably vinyl resin.

**Application Number:** JP 11195794 A**Application (Filing) Date:** 19940426**Priority Data:** JP 10111393 19930427 A X; JP 11195794 19940426 A X;**Inventor(s):** KAWACHI HIROYUKI ; MORIMOTO HIDETSUGU ; SUENAGA KENICHI ; SEMURA TETSUHIRO ; AOKI KATSUTOSHI ; KAWABE KUNIYASU**Assignee/Applicant/Grantee:** KAO CORP**Original IPC (1-7):** G03G009087; G03G00908**Other Abstracts for Family Members:** DERABS C94-334781

Copyright © 2002, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

【物件名】

刊行物 4

刊行物 4

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-98518

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087			
	9/08		G 0 3 G	9/ 08

審査請求 未請求 請求項の数 9 FD (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平6-111957
(22) 出願日	平成6年(1994)4月26日
(31) 優先権主張番号	特願平5-101113
(32) 優先日	平5(1993)4月27日
(33) 優先権主張国	日本 (JP)

(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72) 発明者	川地 宏之 和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1 花王紀 和寮309号
(72) 発明者	森本 英嗣 和歌山県海草郡下津町市坪181
(72) 発明者	末永 憲一 和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1 花王紀 和寮322号
(74) 代理人	弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【構成】 少なくとも結着樹脂と着色剤を含有する電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂が連続相を形成する縮重合系樹脂と分散相を形成する付加重合系樹脂からなり、樹脂断面における直径  $2\mu\text{m}$  以下の分散相が、分散相の断面積全体の90%以上を占めることを特徴とする電子写真用トナー。

【効果】 本発明のトナーは、帯電量と画質が環境に左右されず、安定なものであり、また、ヒートローラーの定着方式において、オフセット防止液を使用しないで、低い温度で定着が可能なトナーである。

【添付書類】



(2)

特開平07-098518

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂と着色剤を含有する電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂が連続相を形成する縮重合系樹脂と分散相を形成する付加重合系樹脂からなり、樹脂断面における直径2 $\mu$ m以下の分散相が、分散相の断面積全体の90%以上を占めることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 縮重合系樹脂の付加重合系樹脂に対する重量比率が50/50～95/5である請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 縮重合系樹脂がポリエステル、ポリエステル-ポリアミド及びポリアミドからなる群から選ばれた一種又は二種以上であり、付加重合系樹脂がビニル系樹脂である請求項1又は2記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 ビニル系樹脂の数平均分子量が5000～20000である請求項3記載の電子写真用トナー。

【請求項5】 結着樹脂の酸価が20KOHmg/g未満である請求項1～4いずれか記載の電子写真用トナー。

【請求項6】 結着樹脂が、付加重合反応に適した温度条件下でポリエステル、ポリエステル-ポリアミド又はポリアミドの原料モノマーの混合物中に、ビニル系樹脂の原料モノマー混合物を滴下して付加重合反応と並行して縮重合反応を部分的に行う工程と、得られた混合物の温度を前記条件下で保持して付加重合反応のみを完結させる工程と、次いで反応温度を上昇させて縮重合反応の重合度を上昇させる工程とからなる方法により得られることを特徴とする請求項1～5いずれか記載の電子写真用トナー。

【請求項7】 ビニル系樹脂の原料モノマーがスチレン、アクリル酸、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸及びメタクリル酸ブチルからなる群から選ばれた一種又は二種以上である請求項6記載の電子写真用トナー。

【請求項8】 ポリエステル、ポリエステル-ポリアミド又はポリアミドの原料モノマーが、テレフタル酸、トリメリット酸、アルケニルコハク酸、フマル酸及びマレイン酸からなる群から選ばれた一種又は二種以上の酸成分、並びにビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、ヘキサメチレンジアミン及び $\epsilon$ -カプロラクタムからなる群から選ばれた一種又は二種以上のアルコール又はアミン成分である請求項6又は7記載の電子写真用トナー。

【請求項9】 更にワックスを含有する請求項1～8いずれか記載の電子写真用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、適度な帯電量を維持し、環境に左右されない高画質を安定に供給する電子写真用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来電子写真法としては、米国特許第2297691号、同第2357809号明細書等に記載されている如く、光導電性絶縁層を様に帯電させ、次いでその層を露光させ、その露光された部分の電荷を消散させる事により電気的な潜像を形成し、更に該潜像にトナーと呼ばれる着色された電荷をもった微粉末を付着させることによって可視像化させ

(現像工程)、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写させた後(転写工程)、加熱、圧力あるいはその他適当な定着法により永久定着させる(定着工程)工程からなる。このようにトナーは単に現像工程のみならず、転写工程、定着工程の各工程において要求される機能を備えていなければならない。

【0003】 これらのうち、定着工程では、熱ローラー定着等の接触加熱定着方式やオープン定着等の非接触加熱定着方式などが用いられている。接触方式は熱効率がよいことが特徴で、非接触方式に比べて定着機にかかる温度を下げることができ、省エネルギー化や複写機の小型化に有効である。しかしながら、この接触加熱定着法においては、トナーが加熱ローラー表面に付着して後続の転写紙等に転写される、いわゆるオフセット現象が生じ易い。この現象を防止するため、熱ローラーの表面をフッ素系樹脂等の離型性の優れた材料で加工したり、熱ローラーの表面にシリコンオイル等の離型剤を塗布したりしている。しかし、シリコンオイル等を用いる方法は、定着装置が大きく複雑になるので、コスト高となったりトラブルの原因となることが考えられ好ましくない。

【0004】 従来この種のトナーには、スチレンアクリル共重合体に代表されるビニル系樹脂が用いられている。ビニル系樹脂の場合、耐オフセット性を向上させるには樹脂の軟化点や架橋密度を上げる必要がある。こうすると低温定着性が犠牲となる。逆に低温定着性を重視すると耐オフセット性や耐ブロッキング性に問題が生じる。また、パラフィンワックス、低分子量ポリオレフィン等をオフセット防止剤として添加する方法が知られているが(特開昭49-65232号公報、特開昭50-28840号公報、特開昭50-81342号公報)、この場合、添加量が少なすぎると効果を得られず、多すぎると現像剤の劣化が早いなどの問題があった。

【0005】 また一方複写機は、汎用性が高まるにつれて過酷な条件下、例えば高温高湿、低温低湿の条件下に設置されることが多くなるため、このような環境下においても通常の条件下と同様な鮮明な画像が得られることが必要不可欠となっている。この点に関して、ビニル系樹脂は高温高湿下では帯電量が安定で画像は劣化しないものの、低温低湿下では帯電量の上昇を招き、画像濃度が低下してくるという問題が生じる。これらの問題点に

関しては、従来より種々の提案がなされているが、根本

(3)

特開平07-098518

的な解決には至っていない。

【0006】ところで、トナーに用いられる結着性樹脂としては、分子量分布が広く、耐オフセット性、低温定着性に特に優れたものとしてポリエステルが用いられている。ポリエステルは低温定着性に効果のある低分子量成分を与えるのに適した樹脂である。なかでも酸価が5 KOHmg/g以上のポリエステルを用いたトナーでは、低温で定着が達成され、耐オフセット性についても満足され、しかも数十万枚耐刷を行っても現像剤の劣化が起こらない。このように酸価の比較的高いポリエステルは、定着性に優れた現像剤寿命が長く、帯電性に関しても低温低湿下では安定であるものの、トナー製造時の配合によっては高温高湿下において帯電量が上昇するなど、環境安定性に欠けている面を持っている。これに対し、酸価が5 KOHmg/g以下であるポリエステルを用いたトナー（特開昭63-148271号公報等）は、帯電性に関して環境に左右されず、現像剤の劣化も起こらない特徴を持っているが、その反面定着性において満足できるものではなかった。

【0007】このため、定着性に優れたポリエステル樹脂と、高温高湿下でも常温常湿下と比べて帯電量の変動率の小さいスチレンアクリル樹脂を混合して用いる下記の方法が知られている。例えば、次のような方法が挙げられる。

①ポリエステル樹脂とスチレンアクリル樹脂を混合する方法（特開昭49-6931号公報、特開昭54-114245号公報、特開昭57-70523号公報、特開平2-161464号公報）；

②ポリエステル樹脂とスチレンアクリル樹脂を化学的に結合する方法（特開昭56-116043号公報）；

③不飽和ポリエステルにビニル系のモノマーを共重合せしめる方法（特開昭57-60339号公報、特開昭63-279265号公報、特開平1-156759号公報、特開平2-5073号公報）；

④（メタ）アクリロイル基を有するポリエステル樹脂にビニル系モノマーを共重合せしめる方法（特開昭59-45453号公報）；

⑤ポリエステル樹脂存在下で反応性ポリエステルとビニルモノマーを共重合させる方法（特開平2-29664号公報）；及び

⑥ポリエステル樹脂とビニル系樹脂をエステル結合でブロック化させる方法（特開平2-881号公報）。

【0008】しかしながら、ポリエステル樹脂とスチレンアクリル樹脂は、本来相溶性が悪いため、単に機械的に混合を行う場合には、混合比率によっては、トナーの製造を行う際に樹脂及びカーボンブラック等の内添剤の分散が悪くなり、帯電性が不均一となるため、画像評価において地汚れ等の弊害が生じる。また、二種類の樹脂の分子量が異なる場合には、双方の溶解粘度に差異が生じることがあり、このため分散相の樹脂の分散粒径を細

かくすることが困難となり、トナーの製造を行うとカーボンブラック等の内添剤の分散が非常に悪く、大きく画像安定性に欠けるという問題が生じる。更に、反応性ポリエステルにビニルモノマーを重合させる場合、ゲル化を防ぐためには組成が制限されるという問題もあった。

【0009】また、ドメイン粒子とマトリックスで形成されたマイクロドメイン構造を有する樹脂組成物を結着樹脂として用いたトナーについても知られている（特開平4-366176号公報、特開平4-366854号公報）。しかし、これらの樹脂のマトリックスは実質的にスチレンアクリル樹脂であるため、スチレンアクリル樹脂に固有の定着不良の問題は解決されていなかった。

【0010】更に、本発明者らは、付加重合と縮重合とを同一反応容器中で同時に進行させて得られる樹脂をトナー用バインダーとして用いる技術を開発した（特開平4-142301号公報）。このトナー用バインダーとしてはスチレンアクリル樹脂が分散した海島構造のものが開示されているが、その分散粒径は2μmより大きいものであった。従って、この方法では、定着温度を下げることはできるものの、トナーの寿命の改善という点で充分満足できるものではなかった。

【0011】従って、低温定着性及び耐オフセット性に優れ、帯電量、画質の環境安定性が良好で、しかも現像剤の耐久性にも優れた電子写真用結着樹脂が望まれていた。

【0012】よって、本発明の目的は、適度な帯電量を維持し、環境に左右されない高画質を安定に供給する電子写真用トナーを提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは鋭意研究を行った結果、縮重合系樹脂の連続相と、付加重合系樹脂を直径2μm以下に分散させた電子写真用結着樹脂を用いれば、帯電量及び画質が環境に左右されず、低温定着性及び耐オフセット性に優れたトナー、現像剤が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0014】すなわち、本発明の要旨は、（1）少なくとも結着樹脂と着色剤を含有する電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂が連続相を形成する縮重合系樹脂と分散相を形成する付加重合系樹脂からなり、樹脂断面における直径2μm以下の分散相が、分散相の断面積全体の90%以上を占めることを特徴とする電子写真用トナー、（2）縮重合系樹脂の付加重合系樹脂に対する重量比率が50/50～95/5である前記（1）記載の電子写真用トナー、（3）縮重合系樹脂がポリエステル、ポリエステル-ポリアミド及びポリアミドからなる群から選ばれる一種又は二種以上であり、付加重合系樹脂がビニル系樹脂である前記（1）又は（2）記載の電子写真用トナー、（4）ビニル系樹脂の数平均分子量が5000～20000である前記（3）記載の電子写真用ト

(4)

特開平07-098518

ナー、(5) 結着樹脂の酸価が20(KOH)mg/g未満である前記(1)~(4)いずれか記載の電子写真用トナー、(6) 結着樹脂が、付加重合反応に適した温度条件下でポリエステル、ポリエステル-ポリアミド又はポリアミドの原料モノマーの混合物中に、ビニル系樹脂の原料モノマー混合物を滴下して付加重合反応と並行して縮重合反応を部分的に行う工程と、得られた混合物の温度を前記条件下で保持して付加重合反応のみを完結させる工程と、次いで反応温度を上昇させて縮重合反応の重合度を上昇させる工程とからなる方法により得られることを特徴とする前記(1)~(5)いずれか記載の電子写真用トナー、(7) ビニル系樹脂の原料モノマーがスチレン、アクリル酸、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸及びメタクリル酸ブチルからなる群から選ばれる一種又は二種以上である前記(6)記載の電子写真用トナー、(8) ポリエステル、ポリエステル-ポリアミド又はポリアミドの原料モノマーが、テレフタル酸、トリメリット酸、アルケニルコハク酸、フマル酸及びマレイン酸からなる群から選ばれる一種又は二種以上の酸成分、並びにビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、ヘキサメチレンジアミン及びε-カプロラクタムからなる群から選ばれる一種又は二種以上のアルコール又はアミン成分である前記(6)又は(7)記載の電子写真用トナー、並びに(9) 更にワックスを含有する前記(1)~(8)いずれか記載の電子写真用トナーに関する。

【0015】本発明の電子写真用トナーにおいては、縮重合系樹脂が連続相を形成し、付加重合系樹脂が分散相を形成しており、また樹脂断面における直径2μm以下の分散相が、分散相の断面積全体の90%以上を占めることが必要である。ここで、樹脂断面における直径とは、断面において測定された分散相の直径(分散粒径)をいう。樹脂断面における直径2μmを超える分散相が10%の面積比を超えると、均一な結着樹脂が得られず、トナーとして用いた場合に帯電安定性が悪くなる。ここで、分散相の直径及び分散相の面積比は、直径約0.2mmの樹脂をマイクロームで100~300nmの厚さにカットし、得られた薄片を透過型走査電子顕微鏡(例えば、JEO(日本電子(株))製、「JEM-2000」)で観測し、周知の方法で画像解析することにより測定することができる。

【0016】このような分散系は、例えば同一反応器内で縮重合及び付加重合の二つの重合系のモノマー混合物を予めブレンドし、該二つの重合反応を並行して行わせる方法(特開平4-142301号公報)、特に好ましくは縮重合と付加重合の両方の反応が可能なモノマーが用いられる。具体的には、不飽和結合とカルボキシル基を有するモノマーを用いて反応させることにより、当該分散系を形成することができる。

【0017】本発明において、縮重合系樹脂としては、

ポリエステル、ポリエステル-ポリアミド、ポリアミドが好ましい。これらのうち、ポリエステルは、アルコールとカルボン酸、もしくはカルボン酸無水物、カルボン酸エステル等が原料モノマーとして縮重合により得ることができる。

【0018】2価アルコール成分としては、例えばポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0019】3価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。これらのアルコール成分のうち、好ましくはビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物が用いられる。本発明において、これらの2価のアルコール単量体及び3価以上の多価アルコール単量体から単独であるいは複数の単量体を併用して用いることができる。

【0020】また、酸成分としては、カルボン酸成分で2価の単量体として、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、イソオクチルコハク酸、及びこれらの酸の無水物、もしくは低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0021】3価以上のカルボン酸成分としては、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレ

(5)

特開平07-098518

ントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0022】本発明において、カルボン酸成分のうち、テレフタル酸、アルケニルコハク酸、トリメリット酸、フマル酸及びマレイン酸が好ましく用いられる。特に縮重合と付加重合の両方の反応が可能なモノマー、例えばフマル酸、マレイン酸、アルケニルコハク酸等を用いるのが好ましい。これらのカルボン酸成分は、縮重合系原料モノマーに対して0.5〜10重量%、特に0.5〜5重量%の割合で使用するのが好ましい。

【0023】また、縮重合により得られるポリエステルポリアミド又はポリアミド中のアミド成分を形成する原料モノマーの内、原料モノマーとしては、例えばエチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、トリエチレントトラミン等のポリアミン、6-アミノカプロン酸、ε-カプロラクタム等のアミノカルボン酸類、プロパノールアミン等のアミノアルコールなどが挙げられる。好ましくは、ヘキサメチレンジアミン及びε-カプロラクタムが用いられる。

【0024】一方、付加重合系樹脂としては、ビニル系樹脂が好ましく、重合の際には過酸化物、アゾ化合物等の重合開始剤を用いるのが好ましい。

【0025】ビニル樹脂を形成するために使用される代表的な単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-クロルスチレン、ビニルナフタレン等のスチレン若しくはスチレン誘導体；例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類；例えば塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ギ酸ビニル、カプロン酸ビニル等のビニルエステル類；例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、α-クロルアク

リル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸イソオクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸及びそのエステル；例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のエチレン性モノカルボン酸置換体；例えばマレイン酸ジメチル等のエチレン性ジカルボン酸及びその置換体；例えばビニルメチルケトン等のビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類、例えばビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物；例えばN-ビニルピロール、N-ビニルピリドン等のN-ビニル化合物類が挙げられる。本発明において、スチレン、アクリル酸、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸及びメタクリル酸ブチルが好ましく用いられる。

【0026】また、ビニル系樹脂を製造する際使用される重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、その他のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、又はベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロピルパーオキシカーボネート、キュメンハイドロパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

【0027】重合体の分子量及び分子量分布を調節する目的で、又は反応時間を調節する目的等で、二種類又はそれ以上の重合開始剤を混合して使用することもできる。重合開始剤の使用量は、重合単量体100重量部に対して0.1〜20重量部、好ましくは1〜10重量部である。

【0028】また、必要に応じて架橋剤を使用することもでき、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキセングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジブチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4

(6)

特開平07-098518

ーアクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジブロムネオベンチルグリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリルなど、一般の架橋剤を適宜(必要に応じて2種以上組み合わせ)て用いることができる。好ましくは、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジメタクリレートが用いられる。

【0029】これらの架橋剤の使用量は、ビニル重合性単量体を基準にして0.001~15重量%、好ましくは0.1~10重量%で使用するのが良い。これらの架橋剤の使用量が15重量%より多いと得られるトナーが熱で溶融しにくくなり、熱定着性又は熱圧力定着性が劣ることとなる。また使用量が0.001重量%より少ないと、熱圧力定着において、トナーの一部が紙に完全に固着しないでローラー表面に付着し、次の紙に転移するというオフセット現象を防ぎにくくなる。

【0030】本発明においては、付加重合系樹脂の数平均分子量が5000~20000であるのが好ましく、この範囲内であれば定着性が向上する。5000未満ではトナーの保存性が悪化し、20000を超えると定着温度が高くなり好ましくない。なお、付加重合系樹脂の分子量は、重合開始剤や連鎖移動剤の使用量や重合温度を調節することにより、容易に制御することができる。

【0031】重合反応は、例えば、付加重合反応に適した温度条件下でポリエステル、ポリエステル-ポリアミド又はポリアミドの原料モノマーの混合物中に、ビニル系樹脂の原料モノマー混合物を滴下して付加重合反応と並行して縮重合反応を部分的に行う工程と、得られた混合物の温度を前記条件下で保持して付加重合反応のみを完結させる工程と、次いで反応温度を上昇させて縮重合反応の重合度を上昇させる工程とからなる方法により行われる。

【0032】ここで、付加重合反応に適した温度条件は、用いられる重合開始剤の種類にもよるが、50~180℃の温度範囲で通常行われる。また、縮重合反応の重合度を上昇させるのに最適な温度範囲は通常190~270℃である。このように反応容器中で独立した2つの反応を並行して進行させる方法により二種類の樹脂が効果的に混合分散した結着樹脂を得ることができる。

【0033】而して、得られた結着樹脂は、軟化点が好ましくは95~170℃、特に好ましくは95~150℃、ガラス転移温度が好ましくは50~80℃、特に好ましくは55~70℃となる様にするのがよい。かかる結着樹脂の軟化点及びガラス転移温度の調整は原料モノマー混合物中の重合開始剤、触媒量等の調整又は反応条件の選択により容易に行うことができる。

【0034】なお、本発明においては、縮重合系樹脂を連続相とするため、縮重合系樹脂と付加重合系樹脂もしくは縮重合系樹脂モノマーの付加重合系樹脂モノマーに

対する重量比率が50/50~95/5、特に70/30~90/10の範囲であるのが好ましい。付加重合系樹脂(又は樹脂モノマー)の割合が50重量%を超えると定着性が不良となり、5重量%未満では画像の環境に対する安定性が不良となるため好ましくない。

【0035】また、結着樹脂は、酸価が20KOHmg/g未満であると高温高湿下においてもトナーの帯電量が低下しないので好ましい。20KOHmg/g以上では、トナーの配合やキャリアの種類によっては帯電量が低下する場合があるので好ましくない。

【0036】結着樹脂を用いてトナーを製造するには、例えば該結着樹脂と、着色剤、必要に応じて荷電制御剤、磁性体等が添加される。本発明に用いられる着色剤としては、サーマルブラック法、アセチレンブラック法、チャンネルブラック法、ランプブラック法等により製造される各種のカーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆しているグラフト化カーボンブラック、ニグロシン染料、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、プリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35等及びそれらの混合物等を挙げる事ができ、通常、結着樹脂100重量部に対して1~15重量部程度が使用するのが好ましい。

【0037】また、必要に応じて用いられる荷電制御剤としては正、負いずれの荷電制御剤も用いられる。正の荷電制御剤の具体例としては、特に限定されることなく、例えばニグロシン染料として「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックSO」、「ポントロンN-01」、「ポントロンN-07」、「ポントロンN-11」(以上、オリエント化学社製)等;3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、例えば「ポントロンP-51」(オリエント化学社製)、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP433」(ヘキスト社製)等;ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」(オリエント化学社製)、イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」(以上、四国化成社製)等を挙げる事ができる。好ましくは、ポントロンN-07を用いることができる。

【0038】また、負の荷電制御剤の具体例としては、特に限定されることなく、例えば含金属アゾ染料である「バリファーストブラック3804」、「ポントロンS-31」(以上、オリエント化学社製)、「T-77」(保土ヶ谷化学社製)、「ポントロンS-32」、「ポントロンS-34」、「ポントロンS-36」(以上、オリエント化学社製)、「アイゼンスピロンブラックTRH」(保土ヶ谷化学社製)等;銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、例えば

(7)

特開平07-098518

「ポントロンE-81」、「ポントロンE-82」、「ポントロンE-84」、「ポントロンE-85」(以上、オリエント化学社製); 4級アンモニウム塩、例えば「COPY CHARGE NX VP434」(ヘキスト社製)、ニトロイミダゾール誘導体等を挙げることができる。好ましくは、ポントロンS-34を用いることができる。以上の荷電制御剤は結着樹脂に対して0.1~8.0重量%、好ましくは0.2~5.0重量%使用する。

【0039】また、オフセット防止剤としてポリオレフィン等のワックスを使用するのが好ましく、結着樹脂100重量部に対して1~5重量部用いるのが好ましい。ここで、ポリオレフィンとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられ、比較的低分子量のもの、特に蒸気浸透法による分子量が3000~15000のものが好ましい。また、環球法による軟化点が70~150℃、特に120~150℃のものが好ましい。従来のトナーにおいては、これらのワックスを配合するのは相溶性が悪いため困難であったが、本発明においては容易に配合することができ、これらを配合することにより、低温定着性が更に優れたものとなる。

【0040】更に、トナーを製造する際には、疎水性シリカ等の流動性向上剤などの特性改良剤を添加することもできるが、本発明の結着樹脂を用いた場合には、これらの特性改良剤を加えなくてもよく、又添加する場合でも添加量は少なくてもよい。

【0041】本発明の結着樹脂と、着色剤、場合によっては特性改良剤とを均一分散した後、公知の方法により熔融混練、冷却、粉碎、分散することにより、平均粒径5~15 $\mu$ mのトナーを得ることができる。また、該トナーは磁性粉体、すなわち、酸化鉄系キャリアー、真珠状酸化鉄系キャリアー又はフェライト系キャリアーをそのまま、もしくは樹脂等でコートしたものと混合することにより、乾式2成分現像剤とすることができる。

【0042】磁性トナーを生成させるには、結着樹脂に磁性粒子を添加すれば良い。磁性粒子としては、例えば、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属もしくは合金又はこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガンと銅を含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。好ましくは、強磁性の元素を含む化合物が用いられ、特にマグネタイトが好ましく用いられる。これらの磁性体は平均粒径0.1~1 $\mu$ mの微粉末の形で結着樹脂中に均一に分散される。そしてその含有量は、結着樹脂100重量部当たり20~70重量部、好ましくは30~70重量部である。

【0043】

【実施例】以下、実施例、比較例及び試験例により本発

明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によりなら限定されるものではない。

【0044】得られた結着樹脂の酸価、ガラス転移温度及び分子量は以下の方法により測定した。

【酸価】JIS K0070に記載された方法に準拠して測定を行った。

【ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)】示差走査熱量計(セイコー電子工業社製)を用いて100℃まで昇温し、その温度で3分間放置した後、降温速度10℃/min.で室温まで冷却したサンプルを、昇温速度10℃/min.で測定した際に、ガラス転移温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度を、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)とした。

【GPCによる分子量測定】40℃の恒温槽中でカラムを安定させ、溶離液としてクロロホルムを毎分1mlの流速で流し、試料濃度0.05~0.5重量%に調整した試料のクロロホルム溶液を100 $\mu$ l注入して測定を行う。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき、リテンションタイムから決定したその分子量分布より算出した。このときの検量線は、数種類の単分散ポリエチレンを標準試料として作成したものである。

分析カラム: GMHLX+G3000HXL (東ソー(株)製)

【0045】実施例1

ビニル系樹脂の単量体として、スチレン410g、2-エチルヘキシルアクリレート90g及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル20gを滴下ロートに入れる。ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン780g、フマル酸24g、イソドデセニル無水コハク酸76g、テレフタル酸250g及びジブチル錫オキシド2gを、ガラス製5リットルの4口フラスコに入れ、温度計、ステンレス攪拌棒、流下式コンデンサー及び空素導入管を取り付け、マントルヒーター中で空素雰囲気下、135℃の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートよりビニル系樹脂の単量体及び重合開始剤を1時間かけて滴下した。135℃に保持したまま2時間熟成し、230℃に昇温して反応させた。重合度は、ASTM E28-67に準拠した軟化点より追跡を行い、軟化点が120℃に達したときに反応を終了した。

【0046】得られた樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)はピーク1本で60℃であった。またビニル系樹脂の平均分散粒径は0.5 $\mu$ mと良好な分散状態を示した。また、樹脂断面における直径2 $\mu$ m以下の分散相の面積比は97%であった。ここで、分散粒径は、直径0.2mmの樹脂をマイクロームで150nmの厚さにカットし、得られた薄片を透過型走査電子顕微鏡(JEOL(日本電子(株))製、「JEM-2000」)で観測を行うことにより測定した。又、分散相の面積比は、写



(8)

特開平07-098518

真の画像分析より求められた。酸価は、8.0 KOHmg/gであった。また、反応温度を230℃に昇温する前でビニル系樹脂の重合は完結しているが、その時のビニル系樹脂はGPC測定によると数平均分子量が10,000であった。得られた樹脂を結着樹脂Aとする。

## 【0047】実施例2

ビニル系樹脂の単量体として、スチレン400g、2-エチルヘキシルアクリレート77g、連鎖移動剤として $\alpha$ -メチルスチレンの2量体15g及び重合開始剤としてジクミルパーオキサイド25gを滴下ロートに入れる。ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン800g、フマル酸15g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸60g、イソフタル酸250g及びジブチル錫オキシド2gを、ガラス製5リットルの4口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取り付けた。以下の操作は、実施例1と同様の重合条件下で行われた。得られた樹脂を実施例1と同様に評価した。その結果、樹脂のガラス転移温度はピーク1本で63℃、ビニル系樹脂の平均分散粒径は0.7 $\mu$ mと良好な分散状態を示した。また、樹脂断面における直径2 $\mu$ m以下の分散相の面積比は95%であった。酸価は4.5 KOHmg/gであった。また、重合反応の完了時の230℃昇温前のビニル系樹脂の数平均分子量は5,000であった。得られた樹脂を結着樹脂Bとする。

## 【0048】比較例1

ビニル系樹脂の単量体として、スチレン350g、ブチルメタクリレート150g及び重合開始剤としてジクミルパーオキサイド25gを滴下ロートに入れる。ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン780g、イソフタル酸240g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸76g及びジブチル錫オキシド2gを、ガラス製5リットルの4口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取り付けた。以下の操作は、実施例1と同様の重合条件下で行われた。

【0049】得られた樹脂を実施例1と同様に評価した。その結果、樹脂のガラス転移温度はピーク1本で62℃、ビニル系樹脂の平均分散粒径は5.0 $\mu$ mであり、悪い分散状態を示した。また、樹脂断面における直径2 $\mu$ m以下の分散相の面積比は70%であった。酸価は9.3 KOHmg/gであった。また、反応温度を230℃昇温前のビニル系樹脂の数平均分子量は17,000であった。得られた樹脂を結着樹脂Cとする。

## 【0050】比較例2

ビニル系樹脂の単量体として、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取り付けた2リットルのガラス製4口フラスコにキシレン550gを入れ、窒素置換後135℃に昇温した。スチレン70

0g、ブチルメタクリレート300g及び重合開始剤としてジクミルパーオキサイド50gを滴下ロートに入れ、1時間かけて滴下を行い、135℃のまま2時間熟成した。その後、200℃まで昇温し、減圧下でキシレンを留去してバットに抜き出し、冷却後粉砕した。ASTM E28-67に準拠した軟化点は110℃、ガラス転移温度は66℃であった。また、GPCによる樹脂の数平均分子量は17,000であった。得られた樹脂を結着樹脂Dとする。

10 【0051】上記樹脂Dを500gと、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン800g、フマル酸15g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸60g、イソフタル酸250g及びジブチル錫オキシド2gを、ガラス製5リットルの4口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、マンテルヒーターで230℃、窒素雰囲気下にて反応させた。重合度は、ASTM E28-67に準拠した軟化点より追跡を行い、軟化点が120℃に達したときに反応を終了した。

20 【0052】得られた樹脂を実施例1と同様に評価した。その結果、樹脂のガラス転移温度は63℃、66℃と2本のピークを示した。ビニル系樹脂の平均分散粒径は10.0 $\mu$ mであり、大きな海岛構造が観察された。また、樹脂断面における直径2 $\mu$ m以下の分散相の面積比は10%であった。酸価は9.7 KOHmg/gであった。得られた樹脂を結着樹脂Eとする。

## 【0053】比較例3

実施例1で用いたポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン780g、フマル酸24g、イソドデセニル無水コハク酸76g、テレフタル酸250g及びジブチル錫オキシド2gを単独重合させた。重合度は、ASTM E28-67に準拠した軟化点より追跡を行い、軟化点が110℃に達したときに反応を終了した。

【0054】得られた樹脂を実施例1と同様に評価した。その結果、樹脂のガラス転移温度は63℃であった。また酸価は15.0 KOHmg/gであった。上記樹脂780gを温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取り付けた2リットルのガラス製4口フラスコに入れ、キシレン250gを加えて樹脂を溶解させた後に、135℃に昇温した。次に、実施例1で用いたビニル系樹脂の単量体として、スチレン410g、2-エチルヘキシルアクリレート90g及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル20gを滴下ロートに入れ、1時間かけて滴下した後2時間熟成した。その後200℃まで昇温し、減圧下でキシレンを留去した後、軟化点が120℃に達したときに、バットに抜き出し冷却後粉砕した。

50 【0055】得られた樹脂のガラス転移温度は63℃と

(9)

特開平07-098518

65℃に2本のピークを示した。ビニル系樹脂の平均分散粒径は7.0μmであり、大きな海島構造が観察された。また、樹脂断面における直径2μm以下の分散相の面積比は25%であった。また酸価は9.0KOHmg/gであった。得られた樹脂を結着樹脂Fとする。

## 【0056】比較例4

比較例1で用いたポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン780g、イソフタル酸240g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸76g及びジブチル錫オキシド2gを、ガラス製5リットルの4口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取り付け単独重合した。

【0057】得られた樹脂を実施例1と同様に評価した。その結果、樹脂の軟化点は130℃、ガラス転移温度は60.3℃であった。また、酸価は15.0KOHmg/gであった。得られた樹脂を結着樹脂Gとする。

## 【0058】比較例5

ビニル系樹脂の単量体として、スチレン820g、2-エチルヘキシルアクリレート180g及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル40gを滴下ロートに入れる。ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン390g、フマル酸12g、イソドデセニル無水コハク酸55g、テレフタル酸110g及びジブチル錫オキシド1gを、ガラス製5リットルの4口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取り付ける。以下の操作は、実施例1と同様の重合条件下で行われた。

【0059】得られた樹脂を実施例1と同様に評価した。その結果、樹脂のガラス転移温度を、DSCで求めたところ、ピークが1本のみで、60℃であり、ポリエステル樹脂の平均分散粒径は8.0μmであり、大きな海島構造が観察された。また、樹脂断面における直径2μm以下の分散相の面積比は20%であった。酸価は8.0KOHmg/gであった。得られた樹脂を結着樹脂Hとする。

## 【0060】実施例3

ビニル系樹脂の単量体として、スチレン410g、2-エチルヘキシルアクリレート90g、及び重合開始剤としてジクミルパーオキサイド20gを滴下ロートに入れる。ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン800g、フマル酸10g、テレフタル酸255g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸60g及びジブチル錫オキシド2gを、ガラス製5リットルの4口フラスコに入れ、温度

計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で窒素雰囲気下、160℃の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートよりビニル系樹脂の単量体及び重合開始剤を1時間かけて滴下した。160℃に保持したまま2時間熟成し、230℃に昇温して反応させた。以下の操作は、実施例1と同様の重合条件下で行われた。

【0061】得られた樹脂を実施例1と同様に評価した。その結果、樹脂のガラス転移温度はピーク1本で61℃、ビニル系樹脂の平均分散粒径は1.5μmと良好な分散状態を示した。また、樹脂断面における直径2μm以下の分散相の面積比は92%であった。酸価は8.7KOHmg/gであった。また、重合反応の完了時の230℃昇温前のビニル系樹脂の数平均分子量は7,500であった。得られた樹脂を結着樹脂Iとする。

## 【0062】比較例6

ビニル系樹脂の単量体として、スチレン410g、2-エチルヘキシルアクリレート90g、及び重合開始剤としてジクミルパーオキサイド20gを滴下ロートに入れる。ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン800g、フマル酸4g、テレフタル酸260g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸60g及びジブチル錫オキシド2gを、ガラス製5リットルの4口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で窒素雰囲気下、160℃の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートよりビニル系樹脂の単量体及び重合開始剤を1時間かけて滴下した。160℃に保持したまま2時間熟成し、230℃に昇温して反応させた。以下の操作は、実施例1と同様の重合条件下で行われた。

【0063】得られた樹脂を実施例1と同様に評価した。その結果、樹脂のガラス転移温度はピーク1本で62℃、ビニル系樹脂の平均分散粒径は3.0μmであった。また、樹脂断面における直径2μm以下の分散相の面積比は80%であった。酸価は9.2KOHmg/gであった。また、重合反応の完了時の230℃昇温前のビニル系樹脂の数平均分子量は8,000であった。得られた樹脂を結着樹脂Jとする。

## 【0064】試験例

表1に示す組成の材料をヘンシェルミキサーで予備混合した後、2軸押出機で熔融混練し、冷却後通常の粉砕、分級工程を経て平均粒径11μmの末処理トナーを製造した。

## 【0065】

【表1】

(10)

特開平07-098513

成 分	未処理トナー (重量部)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
結着剤 A	90		90	90							
B		80									
C					90						
D								35			
E						90					
F							90				
G								65			
H									90		
I										90	
J											90
カーボンブラック 「#44」 <sup>1)</sup>	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
ネトロソ S-34 <sup>2)</sup>	2	2		2	2	2	2	2	2	2	2
ネトロソ N-07 <sup>3)</sup>			2								
低分子量 シリカ <sup>4)</sup>				3							

(注) : 1) : 三洋化成工業社製  
 2) : 負帯電性荷電制御剤 (オリエント化学社製)  
 3) : 正帯電性荷電制御剤 (オリエント化学社製)  
 4) : ビスコール 680P (三洋化成工業社製)

【0066】得られた未処理トナー1～4及び10を、それぞれ100重量部に対して疎水性シリカ「H-2000」(ワッカーケミカル社製)0.1重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合付着させ、トナー1～5とした。同様に、未処理トナー5～9及び11にもシリカを付着させ、それぞれ比較トナー1～6とした。以上のトナー各々39重量部と、スチレン・メチルメタクリレート樹脂被覆された球状のフェライト粉(平均粒径100 $\mu$ m)1261重量部とを混合して現像剤を調製し、市販の電子写真複写機(感光体はトナー1、2、4、5、比較トナー1、2、3、4、5及び6の場合はアモルファスセレン、トナー3の場合は有機光電導体を用い、定着ローラーの回転速度は255mm/secに設定し、定着装置中のヒートローラー温度を可変にし、オイル塗布装置を除去したもの)を用いて画像出しを行い、以下の方法により、耐刷性及び定着性を評価した。

【0067】(1)帯電量について、次に述べるブローオフ式帯電量測定装置、すなわち、ファラデーケージとコンデンサー、エレクトロメーターを備えた比電荷測定装置によって測定を行った。測定方法は、まず、先に調製した現像剤をW(g)(0.15～0.20g)を500メッシュ(キャリアー粒子の通過しない大きさに適宜

変更可能)のステンレスメッシュを備えた真鍮性の測定セルに入れる。次に吸引口から5秒間吸引した後、気圧レギュレーターが0.6kg/cm<sup>2</sup>を示す気圧で5秒間ブローを行い、トナーのみをセルから除去する。

【0068】この時のブロー開始から2秒後の電位計の電圧をV(volt)とする。ここでコンデンサーの電気容量をC( $\mu$ F)とすると、このトナーの比電荷Q/mは下式の如く求められる。

$$【0069】Q/m(\mu C/g) = C \times V/m$$

【0070】ここで、mはW(g)中の現像剤中に含まれるトナーの重量であるが、現像剤中のトナーの重量をT(g)、現像剤の重量をD(g)とした場合、試料のトナーの濃度はT/D $\times$ 100(%)と表され、mは下式の如く求められる。

$$【0071】m(g) = W \times (T/D)$$

【0072】当該現像剤を前記複写装置に使用し、各々10万枚の連続コピーを、通常環境(23℃、50%RH)、高温・高湿(35℃、85%RH)下に行い、耐刷性試験中における帯電量変化と地汚れの発生について評価した。結果を表2に示す。

【0073】

【表2】

(11)

特開平07-098518

	バインダー樹脂中のビニル系樹脂の分散量 $(\mu\text{m})$	初期トナーの帯電量 $(\mu\text{C/g})$	帯電量変化 (10万枚印刷後)		画 質	
			通常環境下 23℃、50%RH	高温高湿下 35℃、85%RH	通常環境下 23℃、50%RH	高温高湿下 35℃、85%RH
トナー1	0.5	-18.5	-1	-2	10万枚まで良好	10万枚まで良好
トナー2	0.7	-20.0	-1	-3	10万枚まで良好	10万枚まで良好
トナー3	0.5	+19.5	+1	-1	10万枚まで良好	10万枚まで良好
トナー4	0.5	-18.0	-1	-2	10万枚まで良好	10万枚まで良好
トナー5	1.5	-19.0	-1	-2	10万枚まで良好	10万枚まで良好
比較トナー1	5.0	-19.1	+3	+7	7万枚で地汚れ	5万枚で地汚れ
比較トナー2	10.0	-18.5	+12	+15	5000枚で地汚れ 激しい	2000枚で地汚れ 激しい
比較トナー3	7.0	-19.3	+8	+10	3000枚で地汚れ 激しい	500枚で地汚れ 激しい
比較トナー4	—	-20.2	+10	+11	4000枚で地汚れ 激しい	2000枚で地汚れ 激しい
比較トナー5	8.0*	-19.1	+3	-6	7万枚で地汚れ	6万枚で地汚れ
比較トナー6	3.0	-18.7	+2	+5	8万枚で地汚れ	7万枚で地汚れ

(注) : \* : 分散樹脂はポリエステル樹脂

【0074】(2) トナーの定着性については、最低定着温度により評価した。ここで、最低定着温度とは、底面が15mm×7.5mmの砂消しゴムに500gの荷重を載せ、定着機を通して定着された画像の上を5往復こすり、こする前後でマクベス社の反射濃度計にて光学反射密度を測定し、以下の定義による定着率が70%を超える際の定着ローラーの温度をいう。

【0075】定着率(%) = [(こすった後の像濃度) / (こする前の像濃度)] × 100

【0076】定着ローラーの温度を100～240℃の

間でコントロールし、定着性の評価を行った。結果を表3に示す。

【0077】(3) また、耐オフセット性については、低温オフセット消滅温度及び高温オフセット発生温度を測定することにより評価した。即ち、ヒートローラ表面の温度を70～240℃の範囲で5℃ずつ昇温してコピー試験を行ない、各温度でトナーのヒートローラ表面上への付着を肉眼により評価した。

30 【0078】

【表3】

	画像濃度	最低定着 温度 (℃)	低温オフ セット 発生温度 (℃)	高温オフ セット 発生温度 (℃)
トナー1	1.40	127	122	240<
トナー2	1.41	126	120	240<
トナー3	1.42	127	121	240<
トナー4	1.40	127	115	241<
トナー5	1.40	126	120	240<
比較トナー1	1.40	130	122	240<
比較トナー2	1.30	145	135	210
比較トナー3	1.35	140	130	200
比較トナー4	1.32	139	135	205
比較トナー5	1.39	131	125	240<
比較トナー6	1.40	128	121	240<

【0079】表2の結果より、トナー1～5は、比較トナー1～6に比べて、通常環境下(23℃、50%R

H) 及び高温高湿下(35℃、80%RH)での帯電量変化が少なく、画質も良好であるので、過酷な環境条件

(12)

特開平07-098518

下での使用が可能である。また、表3の結果より、トナー1～5は、比較トナー2～4に比べて最低定着温度及び低温オフセット消滅温度が低く、画像の安定性及び熱効率が良好であった。

【0080】

【発明の効果】本発明のトナーは、帯電量と画質が環境に左右されず、安定なものであり、また、ヒートローラーの定着方式において、オフセット防止液を使用しないで、低い温度で定着が可能なトナーである。

フロントページの続き

(72)発明者 瀬村 哲弘  
和歌山県和歌山市吹上5丁目1-45

10 (72)発明者 青木 克敏  
和歌山県和歌山市西浜1130  
(72)発明者 河辺 邦康  
和歌山県和歌山市小松原6-1-55

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**